Beiträge zur

Kenntnis der gemischten Amidine

und der bei denselben auftretenden

Tautomerieerscheinungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karl-Universität Tübingen

vorgelegt von

Berthold Heinze

aus Köstitz S.W.

Tübingen.

Druck von H. Laupp jr.

1897.

Beiträge zur
Kenntnis der gemischten Amidine
und der bei denselben auftretenden
Tautomerieerscheinungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karl-Universität Tübingen

vorgelegt von

Berthold Heinze
aus Köstitz S.W.

Tübingen.
Druck von H. Laupp jr.
1897.

Angenommen von der Fakultät am 1. März 1897.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552309_0109

Die vorliegende Arbeit wurde im chemischen Hauptlaboratorium der Universität Tübingen auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. Freiherrn von Pechmann ausgeführt.

Es ist mir ein Bedürfnis, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Freiherrn von Pechmann, meinen innigsten Dank auszusprechen für die gütige Unterstützung, welche er mir bei meinen Studien und bei der Ausführung dieser Arbeit angedeihen liess.

Einleitung.

Bei einer Reihe von Verbindungsklassen ist beobachtet worden, dass Verbindungspaare von dem allgemeinen Typus

$$R\begin{matrix}N\,.\,X\\NH\,.\,Y\end{matrix} \quad \text{und} \quad R\begin{matrix}NH\,.\,X\\N\,.\,Y\end{matrix}$$

übereinstimmende physikalische und chemische Eigenschaften zeigen und daher durch dieselben nicht unterschieden werden können. Sie existieren demnach nur in einer Form, obwohl die verschiedenen Bildungsweisen und ebenso obige Formeln je zwei Verbindungen erwarten lassen. Experimentell wurde dies bei den Diazoamidoverbindungen für R=N, bei den Formazylverbindungen für R = N : CH . N und bei den Amidinen für R=CH festgestellt. Nach den herrschenden Anschauungen sind solche Verbindungen, die nur in einer Form existieren, obgleich ihre Formeln zwei Isomere erwarten lassen, am einfachsten als tautomer zu betrachten. Doch unterscheiden sich diese tautomeren Verbindungen nach H. v. Pechmann in einem wesentlichen Punkte von den tautomeren Verbindungen in anderen Körperklassen. Die zwei Formen, in denen tautomere Verbindungen, wie die Cyansäure, die Lactame und Lactime u. a. reagieren können, gehören ganz verschiedenen Körperklassen an und führen durch Substitution des die Tautomerie bedingenden H-Atomes auch wieder zu Derivaten, welche in verschiedene Körperklassen fallen. Tautomerie herrscht ferner bei der Blausäure, indem sie als Nitril oder Imid, bei dem Acetessigester, indem er als Keton oder Hydroxylverbindung funktionieren kann, den Azokörpern und Hydrazonen, Diazo- und Isodiazoverbindungen, den Sulfoharnstoffen und anderen Verbindungen. H. v. Pechmann hat daher für diese Art der Tautomerie den Namen »funktionelle«

Tautomerie vorgeschlagen, da auf Grund der verschiedenen Funktionen der beiden Formen in manchen Fällen mit grosser Wahrscheinlichkeit sich bestimmen lässt, nach welcher der möglichen beiden Formeln die Substanz in freiem Zustande zusammengesetzt ist. — Anders jedoch bei der zweiten Gruppe der Tautomeriefälle, welche H. v. Pechmann als »virtuelle« Tautomerie bezeichnet. Die beiden Funktionen, in denen diese Verbindungen auftreten können, gehören in die nämliche Körperklasse, wie z. B. die Formeln XN : CH . NH . Y und XH . N . CH : N . Y ohne weiteres ersichtlich machen; derartige Verbindungen funktionieren daher identisch. Auch ist es in diesen Fällen der Tautomerie unmöglich, durch die Spaltungsprodukte die Struktur der freien Verbindung zu bestimmen und beide Formeln sind gleichwertig, was nach den gemachten Erfahrungen indessen nur gilt, wenn H und Y chemisch ähnliche Radikale sind. So liefern z. B. bei der Spaltung durch Säuren die ihrer Entstehungsweise und ihren Formeln nach verschieden zu benennenden beiden Amidine: Benzenylphenylamidtolylimidin und Benzenyltolylamidphenylimidin Spaltungsprodukte, die darauf schliessen lassen, dass jedes einzelne Amidin ein Gemenge von beiden ist. Denn während Benzenylphenylamidtolylimidin nach der Gleichung

$$C_6H_5C\begin{matrix}N\,.\,C_7H_7\\ N\,.\,H\,.\,C_6H_5\end{matrix} + H_2O = C_6H_5CONH\,.\,C_6H_5 + C_7H_7\,.\,NH_2$$

in Benzanilid und Toluidin, das der Formel nach isomere Amidin hingegen nach der Gleichung

$$C_6H_5C\begin{matrix}N\,.\,C_6H_5\\ N\,.\,HC_7H_7\end{matrix} + H_2O = C_6H_5CONH\,.\,C_7H_7 + C_6H_5NH_2$$

in Benztoluid und Anilin zerfallen sollte, liefern beide Amidine ein Gemenge von Benzanilid und Benztoluid, Anilin und Toluidin. — Um aber dennoch festzustellen, ob die Verbindungen, wie sie oben bezeichnet, nach einer fixen Strukturformel zusammengesetzt sind, oder ob sie tautomer sind, muss man die Methode der Substitution des labilen H-Atomes zu Hilfe nehmen. Erhält man bei der Substitution ein einziges Produkt, so wird man dem betreffenden Körper eine bestimmte Formel zuschreiben können; erhält man hingegen gleichzeitig zwei isomere Körper, so wird er als tautomer zu betrachten sein. Ein Gemenge von zwei Körpern wird z. B. bei der Methylierung natürlich dann auszuschliessen sein, wenn das Produkt sich durch Schmelzpunkt u. s. w. als identisch erweist mit einem der beiden möglichen auf dem Wege der direkten Synthese dar-

gestellten Methylderivate; ein Gemenge wird aber vorliegen, wenn dies nicht der Fall ist; dasselbe wird immer einen niedrigeren Schmelzpunkt besitzen als seine Komponenten.

Die Tautomerie der Diazoamidoverbindungen lässt sich nach obigen Gesichtspunkten aus Versuchen von Meldola und Streatfield [1]) ableiten. Durch Alkylierung einer grösseren Anzahl gemischter Diazoamidoverbindungen gewannen sie immer ein Gemenge derjenigen zwei Alkylderivate, welche sie auch auf dem Wege der Synthese erhalten hatten. Die Tautomerie der gemischten Formazylverbindungen folgt aus der von H. v. Pechmann und Runge studierten Acetylierung [2]) dieser Körper; die der gemischten Amidine wurde von H. v. Pechmann durch Alkylierung [3]) nachgewiesen. Bei all diesen Versuchen stellte sich nun heraus, dass für die Tautomerie in den bisher beobachteten Fällen die Anwesenheit von chemisch ähnlich funktionierenden Radikalen charakteristisch ist, dass hingegen keine Tautomerie statthat, wenn X und Y chemisch ungleich funktionierende Radikale sind. Der Grad der Verschiedenheit, der zur Hervorrufung der einen oder anderen Erscheinung notwendig ist, kann nur durch eine grössere Reihe von Versuchen festgestellt werden. Bis jetzt sind diejenigen Amidine untersucht worden, bei denen der Reihe nach für X und Y folgende Radikale auftraten: C_6H_5 (x), $C_6H_4 . CH_3$ (y) [4]); CH_3 (x), $C_{10}H_7$ (y) [5]); CH_3 (x), C_6H_5 (y) [6]): C_6H_5 (x), C_6H_5NH (y) [7]); C_6H_5 (x), $CH_2 . C_6H_5$ (y) [8]). Eine weitere Ausdehnung dieser Versuche schien nicht ohne Interesse, weil diese Art der Isomerie vielleicht von allgemeinerer Bedeutung ist, indem sie möglicherweise auch im Benzol eine wichtige Rolle spielt, und bei Zugrundelegung der Kekulé'schen Benzolformel die Identität der 1.2 und 1.6 Biderivate auf dieselben Ursachen zurückgeführt werden kann, wie bei den gemischten Amidinen. Vorliegende Arbeit wurde auf Herrn Professor v. Pechmann's Veranlassung unternommen, um die gemischten Amidine der Phenylnaphtylreihe, also $x = C_6H_5$, $y = C_{10}H_7$, der Phenyl-m-nitrophenylreihe, also $x = C_6H_5$, $y = C_6H_4 . NO_2$ und die zum Teil schon von E. Beckmann untersuchten Amidine der Phenylbenzylreihe, also $x = C_6H_5$,

1) Chem. Soc. Journ. 51. 102. 434; 53. 664; 55. 412; 57. 785.
2) B. d. d. chem. Ges. 28. 869.
3) B. d. d. chem. Ges. 27. 1679. 1693.
4) B. d. d. chem. Ges. 28. 870.
5) B. d. d. chem. Ges. 28. 2363.
6) B. d. d. chem. Ges. 28. 2365.
7) B. d. d. chem. Ges. 28. 2366.
8) Liebig's Ann. 273. 1–30.

Tabelle der bisher mit einander

Entstehungsformel.	X = C_6H_5; Y = C_6H_4 . CH_3.		X = CH_3; Y = $C_{10}H_7$.		X = CH_3; Y = C_6H_5.	
	Base.	Salz.	Base.	Salz.	Base.	Salz.
R . C(N . X)(N . HY)	132°	—	204°	P. 166°.5	134°	P. 169°
R . C(N . Y)(N . HX)	133°	—	204°	P. 166°.5	134°	P. 169°
alkyliert: R . C(N . X)(N . Y) A	86°	J. 220-30°	ölig	P. 155°.5	56°	P. 174° J. 190°
alkyliert: R . C(N . Y)(N . X) A	86°	J. 220-30°	ölig	P. 155°.5	56°	P. 174° J. 190°
synth. R . C(N . X)(N . Y) A	102°	J. 226°	ölig	P. 155°.5	56°	P. 174° J. 190°
synth. R . C(N . Y)(N . X) A	117°	J. 226°	ölig	P. 150° J. 215°	73-74°	P. 126° J. 196°
R = Phenyl.	J. = Jodid.		P. = Pikrat; J. = Jodid.		P. = Pikrat; J. = Jodid.	
A = Alkyl; bez. Acetyl.	A = C_2H_5.		A = CH_3.		A = CH_3	

verglichenen gemischten Amidine.

X = C_6H_5; Y = C_6H_4 . CH_3.		X = C_6H_5; Y = NH . C_6H_5.		X = C_6H_5; Y CH_2.C_6H_5.		X = C_6H_5; Y = $C_{10}H_7$.		X = C_6H_5; Y = C_6H_4 . NO_2.	
Base.	Salz.	Base.	Salz.	Base.	S.	B.	Salz.	Base.	Salz.
81-83°	P. 146°	174—175°	P. 175°	100°	—	147°	—	118°	—
82-83°	P. 147°	175—176°	P. 175°	(100°)?	—	147°	—	117°.5	—
96-97°	—	—	—	90°.5	—	78°	J. 218°	83°	J. 224°
96-97°	—	—	—	?	—	78°	J. 218°	84°	J. 224°
—	—	—	—	67°	—	110°	J. 230°.5	97.5°	J. 242°
—	—	—	—	?	—	84°	J. 243°	107°.5	J. 235°
P. = Pikrat.		P. = Pikrat.		—		J. = Jodid.		J. = Jodid.	
R = CH_3; A = C_6H_5CO.		—		A = CH_3		A = CH_3		A = CH_3	

$y = CH_2 . C_6H_5$ in Bezug auf die eventuell auftretenden Tautomerieerscheinungen näher zu untersuchen.

Die Resultate der vorliegenden Arbeit lassen sich in Kurzem dahin zusammenfassen, dass sich die Amidine der Phenylnaphtylreihe wie auch die der Phenylnitrophenylreihe ähnlich den Phenyltolylamidinen in Bezug auf Tautomerieerscheinungen verhalten.

Die Amidine, welche nach ihrer Entstehung die Formeln

$$C_6H_5C\begin{matrix}\diagup N . C_6H_5 \\ \diagdown N . HC_{10}H_7\end{matrix} \quad \text{bez.} \quad C_6H_5C\begin{matrix}\diagup N . C_{10}H_7 \\ \diagdown N . H . C_6H_5\end{matrix}$$

besitzen sollten, sind identisch ebenso wie die Amidine der Phenyl-m-nitrophenylreihe, welchen ihrer Entstehung nach die Formeln

$$C_6H_5C\begin{matrix}\diagup N . C_6H_5 \\ \diagdown N . HC_6H_4 . NO_2\end{matrix} \quad \text{und} \quad C_6H_5C\begin{matrix}\diagup N . C_6H_4 . NO_2 \\ \diagdown N . H . C_6H_5\end{matrix}$$

zuzuschreiben wären. In beiden Fällen sind auch die mit Jodmethyl gewonnenen Methylbasen identisch; in gleicher Weise ihre jodwasserstoffsauren Salze. Die synthetischen Methylderivate treten in beiden Reihen als je zwei durch ihre Schmelzpunkte verschiedene Körper auf; ausserdem liegt jeder einzelne Schmelzpunkt der synthetischen Methylderivate höher als der gemeinsame Schmelzpunkt der methylierten Basen. Daraus folgt, dass letztere ein Gemenge und die ursprünglichen gemischten Amidine tautomer sind. Auch konnte mit Hilfe der Löslichkeitsverhältnisse ebenso wenig wie bei den Phenyltolylamidinen eine Trennung des Gemenges erzielt werden.

Die Amidine der Phenylbenzylreihe [1]), welche schon E. Beckmann teilweise untersucht hat, scheinen das Verhalten der Methylnaphthylamidine [2]) zu zeigen, welche bei der Methylierung ein einziges Derivat geben, weshalb jenen eine bestimmte Formel, und zwar $C_6H_5 . C\begin{matrix}\diagup NHC_6H_5 \\ \diagdown NCH_2C_6H_5\end{matrix}$ zuerteilt werden kann. Bei den Versuchen zur Gewinnung des gemischten Amidins aus dem Imidchlorid des Benzylbenzamids und Anilin und des noch nicht bekannten Amidins, welches aus jenem Chlorid und Methylanilin entstehen sollte, wurden merkwürdigerweise gar keine Amidine erhalten, weil die Reaktion in anderem Sinne verlaufen war (s. u.). Indessen lassen schon Beckmann's Beobachtungen unter Berücksichtigung der Schmelzpunkte der von ihm beschriebenen Verbindungen den Schluss zu, dass bei den Phenylbenzylamidinen ebensowenig wie bei den Methylnaphtylamidinen Tautomerie stattfindet.

1) Liebig's Ann. 273. 1—30. 2) B. d. d. chem. Ges. 28. 2363.

Experimenteller Teil.

I.

Amidine der Phenylnaphtylreihe.

Benzenyl-phenyl-β-naphtylamidin.

Es entsteht:

a) aus Benzanilid und β-Naphtylamin. 30 g gut getrocknetes, nach der Vorschrift von Hübner [1]) dargestelltes Benzanilid wurden fein gepulvert und mit 33 g Phosphorpentachlorid innig vermischt im Wasserbade erhitzt, bis die Salzsäureentwicklung nachgelassen hatte. Nachdem man einige Zeit erwärmt hatte, fand lebhaftes Aufschäumen statt, indem sich der Kolbeninhalt verflüssigte. Die Reaktion selbst verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5CONHC_6H_5 + PCl_5 = C_6H_5C\begin{matrix}\diagup N \cdot C_6H_5 \\ \diagdown Cl\end{matrix} + POCl_3 + HCl$$

Nach Beendigung der Salzsäureentwicklung wurde das Reaktionsprodukt von dem Phosphoroxychlorid durch Destillation im Vakuum vollständig befreit und der Rückstand in heissem, niedrig siedendem Ligroin aufgenommen und filtriert. Das Ligroin destillierte man alsdann wieder ab und nahm die Substanz in Aether auf. Zu dieser ätherischen Lösung wurde eine ätherische Lösung von β-Naphtylamin zugegeben, so lange noch eine Trübung entstand. Nachdem man einige Zeit lang erwärmt hatte und dann das Reaktionsprodukt stehen liess, schied sich ein fester, rötlich gelber Körper aus, welcher als das salzsaure Salz des gebildeten Amidins, verunreinigt durch

1) Liebig's Ann. 208. 291.

eventuell überschüssiges β-Naphtylamin, anzusprechen ist. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5C\begin{matrix}\diagup N\,.\,C_6H_5\\ \diagdown Cl\end{matrix} + H\,NH\,.\,C_{10}H_7 = C_6H_5C\begin{matrix}\diagup N\,.\,C_6H_5\\ \diagdown NHC_{10}H_7\end{matrix}\,.\,HCl.$$

Die unverändert gebliebene β-Naphtylaminbase wurde durch Ausziehen mit heissem Wasser entfernt und der Rückstand, welcher in verdünnter Salzsäure nur schwer zu lösen ist, in alkoholischer Salzsäure gelöst, bis zur eben beginnenden Trübung mit Wasser versetzt und mit Ammoniak die Amidinbase als hellgelber Körper ausgefällt. Die Base kristallisierte man aus verdünntem Alkohol bis zur Konstanz des Schmelzpunktes um: hellgelbe Prismen vom Schmelzpunkt 147°. Ausbeute 16 g.

Die Amidinbase löst sich leicht in Aether, Benzol, heissem 96% Alkohol, hingegen schwer in Ligroin und ist unlöslich in Wasser.

Analysen: 0.2966 g gaben 0.9280 g CO_2 und 0.1500 g H_2O;
0.2540 g „ 0.7958 g CO_2 » 0.1343 g H_2O;
0.3538 g lieferten bei 746 mm Druck u. 17° C: 28 cc N;
0.3226 g » » 740 mm » » 14° C: 25.3 cc N.

Berechnet für $C_{23}H_{18}N_2$:

	Prozente	C = 85.7;	H = 5.6;	N = 8.7.
Gefunden:	»	C = 85.4;	H = 6.0;	N = 9.0;
	»	C = 85.5;	H = 5.9;	N = 8.9.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol.
Gefrierpunktsmethode.

Substanz	Benzol	Erniedrigung	Molekulargewicht gefunden	Molekulargewicht berechnet
0.1790 g	15.6 g	0.18	318	322
0.3982 g	15.6 g	0.41	313	

Benzenyl-phenyl-β-Naphtylamidin

entsteht ferner:

b) aus Benzoyl-β-naphtylamin bezw. dessen Imidchlorid und Anilin. Das Benznaphtalid wurde nach der Vorschrift von Cosiner [1]) mit dem von Klopsch [2]) korrigierten Schmelzpunkte des reinen

1) B. d. d. chem. Ges. 14. 95.
2) B. d. d. chem. Ges. 18. 1585.

Materials 157° erhalten; sein Imidchlorid wurde nach Just [1]) dargestellt und als farblose, blättrige Individuen vom Schmelzpunkt 69° gewonnen. Man löste nun 6 g Benznaphtalidimidchlorid in 40 g Aether und gab zu dieser Lösung allmählich eine ätherische Lösung von 5 g Anilin in 50 g Aether hinzu; schliesslich wurde das Gemisch noch einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt: es schied sich ein gelber Niederschlag aus, der in alkoholischer Salzsäure aufgenommen und mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion versetzt wurde. So erhielt man die Amidinbase als einen hellgelben Körper, welcher gleich der aus Benzanilid und β-Naphtylamin dargestellten Base aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurde. Schöne hellgelbe Prismen vom Schmelzpunkt 147°. Ausbeute ca. 6 g reiner Amidinbase. Diese Base zeigt also denselben Schmelzpunkt wie die aus Benzanilid und β-Naphtylamin dargestellte; sie löst sich gleichfalls leicht in Benzol, Aether, heissem 96% Alkohol, ist hingegen schwer löslich in Ligroin und unlöslich in Wasser. Mengt man die beiden aus a) und b) erhaltenen Amidine mit einander, so erhält man keinen abweichenden Schmelzpunkt; der Schmelzpunkt ist auch dann 147°. Beide Amidine sind demnach identisch. Weitere Anhaltspunkte für ihre Identität werden später noch erhalten werden bei ihrer Methylierung mittelst Jodmethyl und durch die jodwasserstoffsauren Salze.

Analysen: 0.3200 g lieferten bei 735 mm Druck u. 15° C: 25 cc N;
0.3050 g » » 738 mm » » 16° C: 24 cc N.

Berechnet für $C_{23}H_{18}N_2$:
Prozente N = 8.7.
Gefunden: » N = 8.9; 89.

Molekulargewichtsbestimmung in Aether.
Siedepunktsmethode.

Substanz	Aether	Erhöhung	Molekulargewicht gefunden	Molekulargewicht berechnet
0.2402 g	13.0 g	0.13	308	322
0.4002 g	13.0 g	0.21	311	

Methylierung des Benzenyl-phenyl-β-Naphtylamidins.

Von den beiden oben dargestellten Amidinen wurden 5 g bezw. 4 g in 25 g bezw. 20 g Jodmethyl aufgenommen, wobei das Jod-

1) B. d. d. chem. Ges. 19. 983.

methyl gleichzeitig als Lösungsmittel dienen sollte, und im Einschlussrohre ca. 12 Stunden lang auf 100° erhitzt. —

a) Methylderivat des aus Benzanilid und β-Naphtylamin erhaltenen Amidins.

Das durch Behandeln mit Jodmethyl erhaltene Derivat wird zunächst durch Destillation vom überschüssigen Jodmethyl befreit, alsdann in Alkohol gelöst und mittelst Natronlauge die Methylbase ausgefällt. Dieselbe schied sich jedoch als eine harzartig-klebrige Masse aus, welche durch die verschiedensten Lösungsmittel und Mischung von Lösungsmitteln nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Man erhielt immer wieder eine gelbe Harzmasse. Es wurde daher versucht, die Base zunächst durch ihr Jodid zu reinigen, um sie dann eventuell krystallin zu erhalten. Die salzsaure Lösung der Amidinbase wurde nun so lange mit einer möglichst konzentrierten Lösung von Jodkalium versetzt, als noch eine Fällung des jodwasserstoffsauren Salzes entstand. Das Jodid konnte durch Lösen in wenig heissem Alkohol und Zugabe von Aether bis zur eben beginnenden Trübung in schönen weissen Nadeln erhalten werden, die bei 218° schmolzen.

Um die Base zu gewinnen, wurde die alkoholische Lösung des Salzes mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion versetzt: Wieder schied sich die Base harzartig ab, wenn auch etwas kompakter. Aus Ligroin etc. konnte dieselbe nicht krystallin erhalten werden, wohl aber gelang es schliesslich, dieselbe aus Alkohol umzukrystallisieren; nur muss man nicht zu wenig Lösungsmittel anwenden und mit dem Zugeben von Wasser sehr vorsichtig sein. Nach längerem Stehenlassen scheiden sich ganz hellgelbe Prismen vom Schmelzpunkt 78° aus. Die Methylbase ist leicht löslich in Aether, Benzol, heissem 96% Alkohol, schwerer löslich in Ligroin und unlöslich in Wasser.

Analyse: 0.1707 g lieferten bei 736 mm Druck u. 18° C: 12,9 cc N.

Berechnet für $C_{24}H_{20}N_2$:

Prozente N = 8.3;

Gefunden: » N = 8.4.

b) Methylderivat des aus Benznaphtalid und Anilin erhaltenen Amidins.

Das durch Behandeln mit Jodmethyl gewonnene Derivat wurde ebenso wie oben vom Jodmethyl befreit und mit Natronlauge die Methylbase ausgefällt. Auch hier schied sich die Base harzartig

ölig ab. Um sie zu reinigen und eventuell krystallin zu erhalten, verfuhr man wie oben. Das Jodid der Base krystallisierte aus Alkohol-Aether ebenfalls in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 218°. Die Base wurde analog erhalten und krystallisierte bei vorsichtiger Behandlung aus heissem Alkohol und wenig Wasser nach längerer Zeit in ganz hellgelben Prismen vom Schmelzpunkt 78° aus.

Analyse: 0.1450 g lieferten bei 734 mm Druck u. 17° C: 11.0 cc N.

Berechnet für $C_{24}H_{20}N_2$:

Prozente N = 8.3;

Gefunden: » N = 8.5.

Die beiden durch Methylierung erhaltenen Basen sind also gleichfalls identisch, wie bereits oben aus Benzanilid und β-Naphtylamin derselbe Körper wie aus β-Benznaphtalid und Anilin gewonnen wurde. —

Um nun zu erkennen, ob man es hier nur mit einem Körper zu thun hat oder ob ein Gemenge von zwei Körpern vorliegt, wurden die Methylderivate der obigen Amidine direkt synthetisch dargestellt und zwar einmal durch Einwirkung von β-Methylnaphtylamin auf Benzanilidimidchlorid und dann durch Einwirkung von Methylanilin auf Benzyol-β-naphtylaminimidchlorid.

β-Methylnaphtylamin.

Diese sekundäre Base wurde folgendermassen dargestellt: 60 g β-Naphtylamin, 61 g Jodmethyl und ca. 120—130 g Methylalkohol wurden in Einschlussröhren auf 100° 12 Stunden lang erhitzt. Der Rohrinhalt wurde dann durch Destillation vom Methylalkohol und etwaig noch unverändertem Jodmethyl befreit, der Rückstand in Wasser aufgenommen und so lange mit Natronlauge versetzt, bis alkalische Reaktion eintrat; das Basengemenge kochte man verschiedene Male mit Wasser aus, um noch unverändertes β-Naphtylamin fortzubringen. Der Rückstand wurde in Aether aufgenommen und mit geglühter Pottasche getrocknet. Man destilliert den Aether wieder ab und wiegt das Basengemenge (37 g). Da schliesslich an reiner Methylbase nur eine sehr geringe Ausbeute erzielt wurde, wurden bei einem zweiten Versuche 46.6 g β-Naphtylamin, 46.3 g Jodmethyl, 160 g Methylalkohol mit Natriummethylat (7.8 g Na gelöst in der zehnfachen Menge Methylalkohol) ca. 24 Stunden am

Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Das entstandene Basengemenge wurde in ähnlicher Weise wie oben weiterbehandelt; doch erhielt man bei diesem Versuche eine nur wenig bessere Ausbeute. [1]) Um die sekundäre Base rein zu erhalten, ist es notwendig, dieselbe durch ihr Nitrosamin zu reinigen.

Methyl-β-naphtylaminnitrosamin.

$C_{10}H_7N \cdot NO \cdot CH_3$.

Zu der gut gekühlten Lösung von 37 g Basengemisch in 50 g 39% Salzsäure gab man allmählich portionsweise unter Umrühren 16.2 g Natriumnitrit. Der ausgeschiedene Niederschlag wird mit kaltem Wasser ausgewaschen und hierauf zunächst einmal aus 50% Essigsäure umkrystallisiert. Das weitere Umkrystallisieren kann mittelst Alkohol und Zusatz von wenig Wasser erfolgen. Man erhält so nahezu farblose, perlmutterglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 90°. In derselben Weise wurde das Nitrosamin bei dem zweiten Versuche gewonnen. Mit Phenol, konz. Schwefelsäure und Alkali giebt das Methyl-β-naphtylaminnitrosamin die Liebermann'sche Nitrosoreaktion. Ausbeute an Nitrosamin insgesamt 10 g.

Analysen: 0.1258 g lieferten bei 733 mm Druck u. 22° C: 17.6 cc N;
0.2992 g » » 733 mm » » 21° C: 41.5 cc N.

Berechnet für $C_{11}H_{10}N_2O$:
Prozente: N = 15.1.

Gefunden: » N = 15.2; 15.3.

Um nun die sekundäre Base selbst zu gewinnen, trägt man das Nitrosamin (10 g) in ein Gemenge von 35 g $SnCl_2$, 40 g konz. HCl und dasselbe Volumen Alkohol bei gelindem Erwärmen ein. Es scheidet sich ein nahezu farbloses Zinndoppelsalz aus, welches man absaugt, trocknet und alsdann mit H_2S wieder spaltet. In die heisse wässrige Lösung des Salzes leitet man so lange H_2S

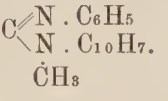
1) Möglicherweise steigt die Ausbeute, wenn man Naphtylamin mit Jodmethyl und verdünnter Sodalösung kocht, das gebildete quaternäre Jodid in die Ammoniumbase verwandelt und diese durch Destillation spaltet.

ein, bis alles Zinn ausgefällt ist. Die filtrierte Lösung behandelt man mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion, nimmt die sich ölig ausscheidende Base in Aether auf, trocknet denselben mit Pottasche und destilliert den Aether wieder ab. Man erhält so die ölige sekundäre Base, die fraktioniert destilliert wird. Sie bildet ein nicht erstarrendes rotbraunes Oel, das bei einem Druck von 729 mm und einer Temperatur von 299° siedet.

Analysen: 0.2120 g gaben bei 733 mm Druck u. 21° C: 17.6 cc N;
0.2261 g » » 733 mm » » 21° C: 18.6 cc N.

Berechnet für $C_{11}H_{11}N$:
Prozente N = 8.9.
Gefunden: » N = 9,0; 9.0.

Benzenylmethyl-β-naphtylamidphenylimidin.



Es wurden 5 g Benzanilidimidchlorid, welches nach der Vorschrift von Wallach [1]) in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkte 39°—40° erhalten wurde, in 50 g Aether mit 5.2 g β-Methylnaphtylamin in 50 g Aether einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Es bildet sich das salzsaure Salz des Amidins, welches in alkoholischer Salzsäure aufgenommen, mit Natronlauge versetzt wird und so die Base giebt, die zunächst in Alkohol und anderen Solventien wenig Neigung zum Krystallisieren zeigt. Man führt sie daher in salzsaurer Lösung mit konzentrierter Jodkaliumlösung in ihr Jodid über, welches aus Alkohol-Aether in weissen Nadeln vom Schmelzpunkte 230°.5 sich abscheidet. Nach dem Reinigen der Base durch ihr Jodid erhält man sie aus heissem Alkohol und wenig Wasser in langen weissen Prismen, die einen Stich ins Gelbe zeigen. Ihr Schmelzpunkt ist 110°. Die Base löst sich leicht in Benzol, Aether und heissem Alkohol, schwer in Ligroin und ist unlöslich in Wasser.

Analysen: 0.2685 g gaben bei 733 mm Druck u. 22° C: 20.5 cc N;
0.1297 g » » 726 mm » » 20° C: 9.9 cc N.

---

1) Liebig's Ann. 184. 179.

Berechnet für $C_{24}H_{20}N_2$:

Prozente $N = 8.3$.

Gefunden: » $N = 8.4$; 8.4.

Benzenylmethylphenylamid-β-naphtylimidin.

$$C_6H_5C\begin{cases} N \cdot C_{10}H_7 \\ N \cdot C_6H_5 \\ \dot{C}H_3 \end{cases}.$$

12 g Benzoyl-β-naphtylaminimidchlorid, dargestellt nach der Vorschrift von Just [1]), werden in heissem Ligroin gelöst und zu dieser Lösung alsdann 9.5 g Methylanilin zugegeben; es tritt gelinde Erwärmung ein; schliesslich erwärmt man noch kurze Zeit auf dem Wasserbade. Es schied sich ein gelb gefärbter, sich harzartig zusammenballender Niederschlag aus, der zunächst auch nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Es wurde daher mit Jodkalium das Jodid der Amidinbase dargestellt, welches aus Alkohol-Aether in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 243° auskrystallisierte. Die Base selbst gewinnt man wieder wie oben und erhält sie auch bei vorsichtigem Umkrystallisieren aus heissem Alkohol und allmählichem Zugeben von Wasser nach längerer Zeit in gelben langen Prismen vom Schmelzpunkt 84°. Die Base ist leicht löslich in Benzol, Aether, heissem 96% Alkohol, schwerer löslich in Ligroin, und unlöslich in Wasser.

Analysen: 0.1250 g lieferten bei 730 mm Druck u. 18° C: 9.5 cc N;
0.1369 g » » 732 mm » » 17° C: 10.6 cc N.

Berechnet für $C_{24}H_{20}N_2$:

Prozente $N = 8.3$.

Gefunden: » $N = 8.5$;
» $N = 8.6$.

Mengt man die beiden einmal ans Benzanilid und β-Naphtylamin, dann aus β-Benznaphtalid und Anilin erhaltenen Amidine mit einander, ebenso ihre mittelst Jodmethyl erhaltenen Methylderivate, so erhält man keinen von 147° bezw. 78° abweichenden Schmelzpunkt. Es kann daher wegen ihrer vollständigen Identität diesen Amidinen keine bestimmte Formel zuerteilt werden; natürlich aber

1) B. d. d. chem. Ges. 19. 983.

sind den synthetischen Methylderivaten die obigen bestimmteren Formeln zuzuschreiben. Mengt man die beiden synthetischen Methylderivate in annähernd gleichen Teilen mit einander, so erhält man einen den direkten Methylbasen sehr nahe liegenden Schmelzpunkt 79 – 80°. Dies würde also auch für das Vorliegen eines Gemenges sprechen. Unter dem Mikroskop konnten allserdings charakteristische Krystallformen und zwar zweierlei bei den als Gemenge auftretenden identischen Amidinen nicht scharf beobachtet werden; doch gelingt es vielleicht, gut messbare Kristalle zu züchten, um dieselben krystallographisch näher bestimmen zu können. Merkwürdig ist noch bei den Phenylnaphtylamidinen, dass ihre Lösungen intensiver gefärbt sind als die Körper selbst.

II.

Amidine der Phenyl-m-nitrophenylreihe.

Benzenyl-phenyl-m-nitrophenylamidin.

Es entsteht:

a) aus Benzanilid und m-Nitranilin. 40 g gut getrocknetes und fein gepulvertes Benzanilid wurden mit 43 g Chlorphosphor innig vermischt und wie oben behandelt. Das Reaktionsprodukt — das vom Phosphoroxychlorid im Vakuum befreite Imidchlorid — wurde in Aether aufgenommen und mit einer ätherischen Lösung von 28 g m-Nitranilin versetzt. Man erwärmte dann noch einige Zeit auf dem Wasserbade. Es schied sich ein gelber Niederschlag aus, der durch Ausziehen mit heissem Wasser vom unverändert gebliebenen bezw. auch vom salzsauren Nitranilin befreit wurde. Der Rückstand des Rohmaterials, in Wasser unlöslich, wird in Alkohol aufgenommen, in dem er sich unschwer löst, und mit Natronlauge die Amidinbase ausgefällt. Den gelben Niederschlag löst man in heissem Alkohol; auf Zusatz von wenig Wasser krystallisiert die Base wieder aus. Man kann auch aus einer Mischung von Benzol und Ligroin umkrystallisieren, doch wenig gut. Zitronengelbe Prismen

aus Alkohol vom Schmelzpunkt 118°. — Die Base ist leicht in heissem Alkohol und Eisessig, sehr leicht löslich in Aether und Benzol, schon kalt, schwer löslich in Ligroin und unlöslich in Wasser.

Analysen: 0.1672 g lieferten 0.4405 g CO_2 und 0.0750 g H_2O;
0.2221 g » 0.5850 g CO_2 » 0.0867 g H_2O.
0.1792 g » bei 736 mm Druck u. 23° C: 22 cc N;
0.2277 g » „ 736 mm » » 22° C: 27.6 cc N.

Berechnet für $C_{19}H_{15}N_3O_2$:
Prozente C = 71.9; H = 4.7; N = 13.2; O = 10.1.

Gefunden: » C = 71.8; H = 5.9; N = 13.4; O = 9.9;
» 71.8; 4.4; 13.4; 10.5.

Benzenyl-phenyl-m-nitrophenylamidin

entsteht auch:

b) aus Anilin, welches man auf das Imidchlorid von Benzmetanitranilid einwirken lässt. Benzmetanitranilid wurde nach den Angaben von Hübner [1]) gewonnen. Schmelzpunkt des reinen Materials 157°. —

Metanitrobenzanilidimidchlorid.

$$C_5H_5CONH \cdot C_6H_4 \cdot (NO_2) + PCl_5 = C_6H_5C\begin{matrix}\diagup N \\ \diagdown Cl\end{matrix} \cdot C_6H_4(NO_2) + POCl_3 + HCl.$$

Das Imidchlorid bildet sich nach der vorstehenden Gleichung durch Einwirkung von Chlorphosphor auf m-Nitrobenzanilid. 40 g gut getrocknetes und fein gepulvertes Anilid wurden mit 37 g Chlorphosphor innig vermengt und in einem Destillierkolben so lange im Wasserbade erhitzt, bis die Salzsäureentwicklung beendet war. Die entwickelte Salzsäure wurde über Wasser, dem etwas Natronlauge zugesetzt war, absorbiert. Anfangs verlief die Reaktion ziemlich träge, erst nach einiger Zeit schäumte die flüssig gewordene Masse etwas auf; im weiteren verlief die Reaktion ganz regelmässig. Das gebildete Phosphoroxychlorid destillierte man im Vakuum ab, und

1) Liebig's Ann. 208 296.

nahm den Rückstand, der allmählich fest zu werden begann, in heissem Benzol auf, kühlte wieder ab, um auf diese Weise etwaig unverändertes m-Nitrobenzanilid, welches in kaltem Benzol unlöslich ist, wegzubringen. Ein in geringer Menge sich bildender Niederschlag vom Anilid wurde abfiltriert, die Lösung etwas eingeengt und mit Ligroin versetzt. Es krystallisierten nach kurzer Zeit kleine nahezu farblose Blättchen aus. Schöner und in Prismen erhielt man die Krystalle, wenn man die Lösung schneller durch Eiswasser abkühlte. Nach dreimaligem Umkrystallisieren erhält man als Schmelzpunkt 80°. —

Das Imidchlorid ist in Aether leicht löslich, etwas schwerer in Benzol und Alkohol, unlöslich in Ligroin. Mit Wasser wurde das m-Nitrobenzanilid wieder regeneriert. Ausbeute an Chlorid ca. 20 g.

Analysen: 0.2103 g lieferten bei 748 mm Druck u. 20° C: 20.9 cc N;
0.4930 g » » 743 mm » » 21° C: 47.8 cc N.
0.1935 g » 0.1037 g AgCl;
0.2282 g » 0.1217 g AgCl.

Berechnet für $C_{13}H_9ClN_2O_2$:
Prozente N = 10.8; Cl = 13.5.
Gefunden: » N = 11.0; Cl = 13.2;
» 10.8; 13.3.

Um das Amidin zu gewinnen, gab man nun 9 g Chlorid und 6.5 g Anilin, beide in ätherischer Lösung zusammen und erwärmte längere Zeit auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Es schied sich das salzsaure Anilin als in Aether unlöslich aus. Die Amidinbase bezw. deren salzsaures Salz ist in Wasser völlig unlöslich; hingegen ist salzsaures Anilin in demselben sehr leicht löslich. Man destillierte daher den Aether ab, nahm den Rückstand in Wasser auf, filtrierte, löste in Alkohol und fällte mit Natronlauge die Amidinbase als gelben Niederschlag aus, welcher aus heissem Alkohol unter Zugabe von wenig Wasser in zitronengelben Prismen auskrystallisiert. Schmelzpunkt 117°.5; demnach derselbe wie bei dem aus Benzanilid und m-Nitranilin dargestellten Amidin. Die Base ist sehr leicht leicht löslich in Benzol und Aether, leicht löslich in Eisessig und heissem Alkohol, schwer löslich in Ligroin und unlöslich in Wasser. Ausbeute ca. 8 g.

Analysen: 0.1595 g lieferten bei 741 mm Druck u. 19° C: 19.2 cc N;
0.1898 g » » 732 mm » » 21° C: 23.3 cc N.

Berechnet für $C_{19}H_{15}N_3O_2$:
Prozente N = 13.2.
Gefunden: » N = 13.5; 13.4.

Ein Gemenge der beiden einmal aus Benzanilid und m-Nitranilin und dann aus m-Nitrobenzanilid und Anilin dargestellten Amidine ergab keinen abweichenden Schmelzpunkt. Schmelzpunkt 117—118°. Die beiden Amidine sind demnach identisch.

Methylierung

a) des aus Benzanilid und m-Nitranilin dargestellten Amidins.

Zu diesem Zwecke wurden 5 g von genanntem Amidin mit 25 g Jodmethyl im Einschlussrohre auf 100° ca. 12 Stunden lang erhitzt. Den Rohrinhalt befreit man zunächst von überschüssigem Jodmethyl, löst den Rückstand in Alkohol und fällt mit Natronlauge die Methylbase aus, die aber auch hier sich harzartig abscheidet und zunächst keine Neigung zum Krystallisieren zeigt. Man stellt daher mit Jodkalium aus der salzsauren Lösung das jodwasserstoffsaure Salz dar, welches aus sehr wenig Alkohol und Zusatz von Aether bis zur beginnenden Trübung in ganz hellgelben Nadeln sich ausscheidet. Schmelzpunkt des Jodides 224°. —

Nach der Reinigung durch das Jodid wird die Base in alkoholischer Lösung mit Natronlauge wieder abgeschieden; dieselbe kann, obwohl anfangs immer noch harzartig klebrig, bei vorsichtigem Umkrystallisieren aus Alkohol und Wasser in etwas helleren zitronengelben Prismen als die unmethylierte Base erhalten werden. Schmelzpunkt 83°. —

Die Methylbase löst sich leicht in heissem Alkohol, sehr leicht in Benzol und Aether, schwer in Ligroin und ist unlöslich in Wasser.

Analyse: 0.1243 g lieferten bei 737 mm Druck u. 18° C: 14.3 cc N.

Berechnet für $C_{20}H_{17}N_3O_2$:
Prozente N = 12.7.
Gefunden: » N = 12.8.

Methylierung

b) des aus m-Nitrobenzanilid und Anilin dargestellten Amidins.

Es wurden in gleicher Weise wie oben 3.5 g Base mit ca. 20 g Jodmethyl erhitzt. Da mit Natronlauge die Methylbase in derselben wie oben harzartig gewonnen wurde und ebenfalls keine Neigung zum Krystallisieren zeigte, so geschah ihre Reinigung erst mit Hilfe des Jodides, welches nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol-Aether den Schmelzpunkt 224° zeigte. —

Als nun jetzt mit Natronlauge die Base abgeschieden wurde, konnte dieselbe aus heissem Alkohol und Wasser wenn auch schwierig zum Krystallisieren gebracht werden. Helle zitronengelbe Prismen vom Schmelzpunkt 84°. Die Methylbase ist sehr leicht löslich in Benzol und Aether, leicht löslich in heissem Alkohol, schwer löslich in Ligroin und unlöslich in Wasser. Sie zeigt also nahezu denselben Schmelzpunkt des Jodids und der Base wie die Methylbase vom Benzanilid und m-Nitranilin.

Analyse: 0.0750 g lieferten bei 736 mm Druck u. 17° C: 8.5 cc N.

Berechnet für $C_{20}H_{17}N_3O_2$

Prozente N = 12.7.

Gefunden: » N = 12.7.

Zum Vergleiche mit diesen methylierten Amidinen wurden nun die Methylderivate synthetisch dargestellt, um festzustellen, ob man bei der Methylierung einen homogenen Körper oder ein Gemenge von zwei verschiedenen Körpern erhält.

a) Benzenylmethyl-m-nitrophenylamidphenylimidin.

Die Reaktion verläuft hier nach der Gleichung:

$$C_6H_5C\begin{matrix}\diagup N\,.\,C_6H_5\\ \diagdown Cl\end{matrix} + H\,N\,.\,CH_3\,.\,C_6H_4NO_2 = C_6H_5C\begin{matrix}\diagup N\,.\,C_6H_5\\ \diagdown N\,.\,CH_3\,.\,C_6H_4\,.\,NO_2\end{matrix} + HCl.$$

5 g Benzanilidimidchlorid, nach der Methode von Wallach [1]) dargestellt, wurden in ätherischer Lösung mit 6 g m-Nitromethyl-

1) Liebig's Ann. 184. 79.

anilin, welches nach den Angaben von Nölting und Stricker[1]) gewonnen wurde, gleichfalls in ätherischer Lösung zusammengegeben und einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Vom Reaktionsprodukt destillierte man den Aether ab, nahm den Rückstand in Alkohol auf und fällte mit Natronlauge die Base aus. Durch Auslaugen mit heissem Wasser wurde das noch vorhandene m-Methylnitranilin entfernt, welches in Wasser unschwer löslich ist. Die Amidinbase wurde durch ihr Jodid gereinigt, welches den Schmelzpunkt 242° besitzt, und konnte dann aus Alkohol und Wasser krystallin erhalten werden in citronengelben Prismen vom Smp. 97°.5. Die Base ist sehr leicht löslich in Aether und Benzol, leicht löslich in Alkokol, schwer löslich in Ligroin und unlöslich in Wasser.

Analysen: 0.1404 g gaben bei 727 mm Druck u. 20° C: 16.5 cc N;
0.1197 g » » 726 mm » » 18° C: 13.6 cc N,

Berechnet für $C_{20}H_{17}N_3O_2$:

	Prozente	N = 12.7.
Gefunden:	»	N = 12.9;
	»	N = 12.7.

b) Benzenylmethylphenylamid-m-nitrophenylimidin.

Es entsteht nach der Gleichung:

$$C_6H_5C\begin{matrix}\diagup N\,.\,C_6H_4\,.\,NO_2\\ \diagdown Cl\end{matrix} + H.N\,.\,CH_3C_6H_5 = C_6H_5C\begin{matrix}\diagup N\,.\,C_6H_4\,.\,NO_2\\ \diagdown N\,.\,CH_3C_6H_5\end{matrix} + HCl.$$

Man brachte zu einer ätherischen Lösung von 7 g m-Nitrobenzanilidimidchlorid 5.8 g Methylanilin ebenfalls in Aether aufgenommen hinzu und erwärmte einige Zeit auf dem Wasserbade. Nach dem Abdestillieren des Aethers nahm man den Rückstand in Wasser auf, um das gebildete salzsaure Methylanilin fortzubringen. In alkoholischer Lösung fiel die Base auf Zusatz von Natronlauge aus, welche man aus heissem Alkohl und Zusatz von Wasser umkrystallisieren konnte. Smp. der citronengelben Prismen 107°.5. Um jedoch einen Vergleich mit den anderen jodwasserstoffsauren Salzen anstellen zu können, wurde auch hier das Jodid dargestellt, welches

1) B. d. d. chem. Ges. 19. 548.

aus Alkohol und Aether in ganz hellgelben Nadeln vom Smp. 235° krystallisierte. Es wurden also bei der synthetischen Methylierung natürlich zwei Körper erhalten wie bei den Phenylnaphtylamidinen. Analysen: 0.1112 g lieferten bei 736 mm Druck u. 18° C: 12.8 cc N;
0.1822 g » » 715 mm » » 18° C: 21.5 cc N.
Berechnet für $C_{20}H_{17}N_3O_2$:
Prozente N = 12.7.
Gefunden: » N = 12.9; 12.8.

Bei den Amidinen der Phenylmnitrophenylreihe ist dasselbe Verhalten wie bei den Phenylnaphtyl- bez. Phenyltolylamidinen festgestellt worden. Auch hier sind die aus Benzanilid und m-Nitranilin bez. aus m-Nitrobenzanilid und Anilin dargestellten Amidine ebenso wie ihre mittelst Jodmethyl erhaltenen Derivate identisch. Mengt man die betreffenden Amidinbasen mit einander, so erhält man als Schmelzpunkte ebenfalls 117°—118° bez. 83°—84°. Man kann daher auch hier diesen Amidinen keine bestimmte Formel zuschreiben. Mengt man die synthetischen Methylderivate in annähernd gleichen Teilen miteinander, so erhält man als Schmelzpunkt 84°—85°, was also auch dafür sprechen würde, dass in den anderen Amidinen ein Gemenge vorliegt. Betreffs der ev. verschiedenen Krystallformen gilt dasselbe wie oben. Als merkwürdig ist hier noch zu erwähnen, dass bei den Phenylnitrophenylamidinen umgekehrt wie bei den Phenylnaphtylamidinen die Lösungen weniger intensiv gefärbt sind als die Körper selbst.

III.

E. Beckmann hat eine Reihe von Amidinen in der Phenyl-Benzylreihe erhalten. Zunächst gewann er ein Amidin durch Einwirkung von Phenylisocyanat[1]) $C_6H_5-N=C=O$ auf Stickstoffbenzylbenzaldoxim $C_6H_5CH-N-CH_2C_6H_5$, vom Smp. 100°. Dasselbe
O

1) Liebig's Ann. 273. 1-30.

Amidin vom Smp. 100° erhielt er auf dem Wege der Synthese aus Benzanilidimidchlorid und Benzylamin. Ferner hat er durch Methylierung des aus Phenylisocyanat und obigem Oxim dargestellten Amidins die Methylbase desselben dargestellt. Smp. 90°.5. Eine synthetische Methylbase gewann Beckmann, als er auf Benzanilidimidchlorid Methylbenzylamin einwirken liess. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 67°. —

Bei den Amidinen der Phenylbenzylreihe findet man ein Radikal der aromatischen Reihe ($X = C_6H_5$) und ein Radikal der aliphatischen Reihe ($Y = CH_2C_6H_5$) vor. Man kann daher auf ein analoges Verhalten dieser Amidinbasen mit jenen der Methylnaphtylreihe schliessen. Beckmann's Beobachtungen bestätigen dies insofern, als er eine niedriger schmelzende synthetische Methylbase erhielt als die mit Jodmethyl methylierte Amidinbase. Dies würde nicht der Fall sein, wenn letztere ein Gemenge von zwei Methylbasen vorstellte, da sie dann niedriger schmelzen müsste, als jede der beiden Methylbasen, welche das Gemenge bilden. Wegen des höheren Schmelzpunktes des methylierten Amidins kann man auf die Analogie der Phenylbenzylamidine mit den Methylnaphtylamidinen schliessen. Es ist anzunehmen, dass man noch Analogie mit dem Methylnaphtylamidin aus dem Imidchlorid von Benzoylbenzylamin und Anilin dasselbe Amidin vom Smp. 100° wie aus Benzanilidimidchlorid und Benzylamin und aus obigem Chlorid und Methylanilin das Isomere des Amidins vom Smp. 67° aus Benzanilidimidchlorid und Methylbenzylamin erhält. Es würde dann hier keine Tautomerie statthaben. Um dies, was schon aus den Beckmann'schen Versuchen folgt, auch noch direkt nachzuweisen, versuchte ich jene noch fehlenden Amidine darzustellen. Doch konnten dieselben nicht erhalten werden da die Reaktion in abnormer Weise verlief. —

Benzoylbenzylamin.

Man gewann dasselbe mit Hilfe der Schotten-Baumann'schen Reaktion aus Benzylamin, Benzoylchlorid und Natronlauge. 25 g Benzylamin wurden in Wasser suspendiert, und unter tüchtigem Umschütteln portionsweise 50 g Benzoylchlorid und ca. 75 g 22½ % Natronlauge zugegeben und zwar so, dass immer alkalische Reaktion vorhanden war. Damit keine zu grosse Erwärmung eintritt, kühlte

man stets durch Eiswasser ab. Der weisse sich ausscheidende Niederschlag wurde abgesaugt und verschiedene Male mit Wasser ausgewaschen. Das Umkrystallisieren des gebildeten Benzoylbenzylamins erfolgte bequem aus wenig heissem Alkohol unter Zugabe von wenig Wasser. Es schieden sich weisse Krystalle in Nadelform aus, die bei 105 ° schmolzen. Ausbeute nahezu quantitativ.

Imidchlorid vom Benzylbenzamid. $C_6H_5C\langle^{N\,.\,CH_2\,.\,C_6H_5}_{Cl}$.

32 g Benzoylbenzylamin wurden scharf getrocknet und fein gepulvert mit 34 g Phosphorpentachlorid behandelt, um das Chlorid darzustellen. Das Gemenge erwärmte man längere Zeit auf dem Wasserbade in einem Destillierkolben, bis keine Salzsäureentwicklung mehr stattfindet; die Salzsäure wird über Wasser, dem etwas Natronlange zugesetzt ist, absorbiert. Die Reaktion trat schon nach kurzem Erwärmen ein und verlief unter lebhaftem Aufschäumen. Schliesslich wurde das gebildete Phosphoroxychlorid im Vakuum abdestilliert und die zurückbleibende ölige Flüssigkeit der fraktionierten Destillation unterworfen. Auf diese Weise erhält man das Imidchlorid vom Benzylbenzamid als eine hellgelbe ölige Flüssigkeit, welche

bei einem Druck von 80 mm bei 110 ° und
„ „ „ „ 60 „ „ 104 °

siedet. Das Imidchlorid raucht stark an der Luft und regeneriert mit Wasser: Benzoylbenzylamin.

Analysen: 0.5228 g gaben bei 733 mm Druck u. 17° C: 28.8 cc N;
0.5427 g » 0.3413 g AgCl.

Berechnet für $C_{14}H_{12}NCl$:
Prozente N = 6.1; Cl = 15.4.
Gefunden: » N = 6.2; Cl = 15.3.

Einwirkung

a) von Anilin auf das Imidchlorid von Benzylbenzamid.

Es wurden in ätherischer Lösung 8 g Imidchlorid und 6,5 g Anilin ebenfalls in Aether gelöst zusammengegeben. Dabei tritt Wärmeentwickelung ein; schliesslich wurde die Reaktion durch Erwärmen im Wasserbade am Rückflusskühler zu Ende geführt. Salz-

saures Anilin scheidet sich als in Aether unlöslich aus, welches abfiltriert wurde. Nach Abdestillieren des Aethers konnte die Base mit Natronlauge nur harzartig ölig gewonnen werden. Man reinigte sie daher durch ihr Jodid. Dabei stellte sich jedoch heraus, dass beim Lösen des Reaktionsproduktes in verdünnter Schwefelsäure (Salzsäure wurde nicht angewendet, da sich dann eine feste Ausscheidung bildete) sich ein Oel abschied, welches in Aether aufgenommen und zunächst zurückgestellt wurde. Die schwefelsaure Lösung versetzte man mit einer konzentrierten Lösung von Jodkalium, so lange sich noch etwas ausschied, und krystallisierte das gebildete jodwasserstoffsaure Salz aus wenig heissem Alkohol mit Zugabe von Aether aus. Der Schmelzpunkt des Jodides, welches in Wasser etwas löslich ist, liegt bei 164°. — In alkoholischer Lösung fiel alsdann auf Zusatz von Natronlauge die Base aus, welche nach dem Umkrystallisieren aus wenig heissem Alkohol und Zugabe von einigen Tropfen Wasser den Schmelzpunkt 34° anzeigte. —

Erwartet hatte man nun denselben Körper, den Beckmann aus Benzanilidimidchlorid und Benzylamin erhalten hatte, nämlich das Amidin mit dem Schmelzpunkte 100°. Merkwürdigerweise ist jedoch hier überhaupt kein Amidin entstanden, sondern es ist die Reaktion im Sinne der folgenden Gleichung vor sich gegangen:

$$C_6H_5C\begin{matrix}N\,.\,CH_2\,.\,C_6H_5\\ Cl\end{matrix} \;+\; HN\,.\,H\,.\,C_6H_5$$
$$= C_6H_5CN + C_6H_5CH_2\,.\,NHC_6H_5,\ HCl.$$

Es hatte sich also neben Phenylbenzylamin auch Benzonitril, jene oben zurückgestellte ölige Flüssigkeit, gebildet. Schmelzpunkt vom Benzylanilin 32°; hier 34° gefunden.

Analysen: 0.1310 g lieferten 0.4085 g CO_2 und 0.0788 g H_2O;
0.1723 g » bei 712 mm Druck u. 17° C: 12.0 cc N.

Berechnet für das erwartete Amidin $C_{20}H_{18}N_2$:
Prozente C 83.9; H — 6.3; N 9.8.

Berechnet für Benzylanilin
$C_6H_5CH_2NH\,.\,C_6H_5$: C = 85.2; H — 7.1; N = 7.6;
Gefunden: 85.0; 6.7; 7.7.

Ferner wurde zur Identifizierung des erhaltenen Körpers mit Phenylbenzylamin, derselbe in das Nitrosamin übergeführt. Dies geschah nach den Angaben von Antrick[1]), indem der erhaltene

1) Liebig's Ann. 227. 360.

Körper (Benzylanilin?) in Alkohol gelöst, mit konz. Schwefelsäure versetzt und nach und nach die berechnete Menge Natriumnitrit zugegeben wurde. Die alkoholische Lösung goss man alsdann in die 3—4fache Menge Wasser und lies einige Zeit stehen. Es schied sich eine feste Krystallmasse ab, die aus Alkohol umkrystallisiert bei 56° schmolz. Antrick giebt als Schmelzpunkt 58° an. Mit Phenol, Schwefelsäure und Alkali giebt der Körper die Liebermann'sche Nitrosaminreaktion. Es liegt demnach thatsächlich das Phenylbenzylaminnitrosamin, bezw. Benzylanilin vor. —

Die zurückgestellte ätherische Lösung des abgeschiedenen Oeles wurde vom Aether befreit und destilliert. Siedepunkt 192°. Charakteristischer Geruch nach bitteren Mandeln. Durch Verseifen mit alkoholischem Kali entstand Benzoësäure, kenntlich am Geruch und am Schmelzpunkte nach dem Umkrystallisieren aus heissem Wasser: 121°. Man erhielt demnach thatsächlich Benzonitril und Phenylbenzylamin und nicht das erwartete Amidin.

Einwirkung

b) von Methylanilin auf Benzylbenzamidimidchlorid.

6 g Imidchlorid wurden in ätherischer Lösung mit 5,6 g Methylanilin zusammengegeben. Es trat nur ganz gelinde Wärmeentwicklung ein. Man erwärmte noch längere Zeit auf dem Wasserbade am Rückflusskühler; dabei schied sich salzsaures Methylanilin als in Aether unlöslich aus. Dasselbe wurde abfiltriert und der Aether abdestilliert. Beim Gewinnen der Base aus dem Rückstande mit Natronlauge erhielt man nur eine harzartig ölige Masse, Zunächst jedoch scheidet sich durch Zusatz von verdünnter Salzsäure zu dem Rückstande ein Oel ab, welches in Aether aufgenommen und zur Weiterbehandlung zurückgestellt wurde.

Zu der wässrigen salzsauren Lösung setzte man konzentrierte Jodkaliumlösung, um eventuell die Base durch ihr Jodid zu reinigen. Doch blieb auch das Jodid harzartig flüssig. Man nahm daher die ölige Masse wieder in verdünnter Salzsäure auf und behandelte die saure Lösung mit Natronlauge. Das sich abscheidende Oel wurde in Aether aufgenommen und mit Natriumsulfat getrocknet. Wie sich schliesslich gezeigt hat, so hat auch hier die Reaktion in an-

derer Weise stattgefunden und zwar ebenso wie bei dem Anilinpräparat.

Nachweis des eventuell gebildeten Methylphenylbenzylamins nach der Gleichung:

$$C_6H_5C\begin{matrix}N\,.\,CH_2\,.\,C_6H_5\\ Cl\end{matrix} + H\,NCH_3\,.\,C_6H_5$$
$$= C_6H_5CN + C_6H_5CH_2NCH_3\,.\,C_6H_5,\ HCl.$$

Die ätherische Lösung des Oeles wird vom Aether befreit und das Oel selbst der Destillation unterworfen. Siedepunkt 305 - 306°. Um das gebildete Oel weiterhin mit Methylphenylbenzylamin identifizieren zu können, führte man es in die Nitrosoverbindung über. Nach den Angaben von Böddinghaus[1]) nahm man das Oel in absolutem Alkohol auf, versetzte mit der entsprechenden Menge alkoholischer Salzsäure und Amylnitrit und erwärmte 1 Stunde auf dem Wasserbade auf 60°. Das Nitrosoreaktionsprodukt, welches sich ölig abschied, wurde zunächst in der Kälte längere Zeit stehen gelassen. Es schieden sich Krystalle aus, die auf Thon von öligen Beimengungen befreit wurden. Schliesslich wurden sie nochmals mit Aether-Alkohol und wenig alkoholischer Salzsäure gewaschen. Man löste dann die Substanz in Wasser mit wenig Salzsäure und fällte mit Ammoniak den ev. Nitrosokörper aus. Zuerst ölige Abscheidung; dann wurde dieselbe fest. Durch Lösen in absolutem Alkohol und Zusatz von wenig Tropfen Wasser schieden sich allmählich schöne grüne tafelförmige Krystalle aus, die den Schmelzpunkt 56°, denselben wie das Methylnitrosophenylbenzylamin hatten. — Das anfangs zurückgestellte Oel wurde gleichfalls als Benzonitril erkannt. Das destillierte Oel zeigte den Siedepunkt 191—192° an. Zur weiteren Identifizierung wurde durch Kochen mit alkoholischem Kali verseift, der Alkohol abdestilliert, in wenig Wasser aufgenommen und angesäuert. Die sich ausscheidenden Blättchen wurden aus heissem Wasser einige Male umkrystallisiert. Schmelzpunkt 121°; derselbe wie bei der Benzoësäure, ausserdem kenntlich am Geruch. Das ursprüngliche Oel vom Schmelzpunkt 191°—192° hatte auch den charakteristischen Geruch nach bitteren Mandeln. Es ist demnach auch hier an Stelle der Methylamidinbase thatsächlich nur Benzonitril und Methylphenylbenzylamin erhalten worden.

1) Liebig's Ann. 263. 311.